

配合物 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ 的合成和晶体结构

王银平,胡学雷*,李雯,肖莉,吴起峰

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以2,2':6',2"-三联吡啶(tpy), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料合成了标题配合物,配合物由一个Eu(III)离子、一个三联吡啶、两个硝酸根离子、三个水分子组成配位一价阳离子内界,另一个硝酸根为外界。晶体结构研究表明配合物晶体属三斜晶系,P-1空间群,晶胞参数 $a = 8.880\ 3(6)\ \text{nm}$, $b = 11.223\ 5(7)\ \text{nm}$, $c = 11.746\ 1(7)\ \text{nm}$, $\alpha = 88.850\ 0(10)^\circ$, $\beta = 69.103\ 0(10)^\circ$, $\gamma = 74.604\ 0(10)^\circ$, $V = 1050.83(12)$, $Z = 2$, $R = 0.015\ 3$, $wR = 0.059\ 8$,Eu³⁺的配位数为10并形成双帽四方反棱柱的配位构型。

关键词:2,2':6',2"-三联吡啶;配合物;合成;晶体结构

中图分类号:O641.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.008

0 引言

2,2':6',2"-三联吡啶是Morgan和Burstall^[1]于20世纪30年代分离出来的,它的三个吡啶环形成一个大 π 共轭体系,具有很强的 σ 给电子能力,能与多种金属离子形成稳定的配合物^[2],三联吡啶被誉为配位化学中应用最广泛的配体,三联吡啶是一类吸收系数较大的配体,三联吡啶类化合物与稀土离子形成的配合物已经成为配位化学研究的热点之一^[3-5],笔者在此报道一种单核三联吡啶稀土硝酸配合物(如图1所示)。

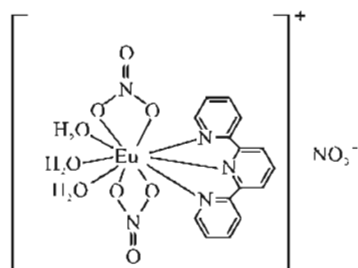


图1 配合物的化学结构

Fig.1 The scheme of the complex

1 实验部分

1.1 试剂

稀土硝酸盐用相应的稀土氧化物与浓硝酸反应得到,甲醇先用加氧化钙回流,简单蒸馏制得,三联吡啶从Aldrich公司购买。

1.2 配合物的合成

向100 mL三口烧瓶中加入20 mL无水甲醇,回流温度下加入0.05 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0223 g),待 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解后加入0.05 mmol 2,2':6',2"-三联吡啶(0.0116 g),回流3 h后过滤,母液旋转蒸发至干,固体用甲醇/乙腈重结晶,干燥,得黄色晶体。

1.3 晶体结构测定

取 $0.30\ \text{nm} \times 0.20\ \text{nm} \times 0.20\ \text{nm}$ 的晶体包胶置于Bruker APEX面探测器衍射仪上,在298(2)K下以石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)为衍射源,在 $2.54^\circ \leq \theta \leq 29.44^\circ$ 范围内共收集了6124个衍射数据,对数据进行吸收校正后,以可观测的独立衍射点进行结构计算。采用SMART和SAINT程序^[6]进行数据的还原和晶胞参数修正,用经验法进行吸收校正,结构用直接法求解,对所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法对 F^2 进行各向异性处理,用理论加氢方式找出所有氢原子。

晶体属三斜晶系,P-1空间群,晶胞参数 $a = 8.880\ 3(6)\ \text{nm}$, $b = 11.223\ 5(7)\ \text{nm}$, $c = 11.746\ 1(7)\ \text{nm}$, $\alpha = 88.850\ 0(10)^\circ$, $\beta = 69.103\ 0(10)^\circ$, $\gamma = 74.604\ 0(10)^\circ$, $V = 1\ 050.83(12)$, $Z = 2$, $R = 0.022\ 8$, $wR = 0.059\ 8$ 。

2 晶体结构

配合物 $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ 的晶体

收稿日期:2010-04-07

作者简介:王银平(1986-),女,湖北荆州人,硕士研究生。研究方向:功能配合物。

指导老师:胡学雷,教授,博士,硕士研究生导师。研究方向:配位化学。*通信联系人

结构示于图 2.

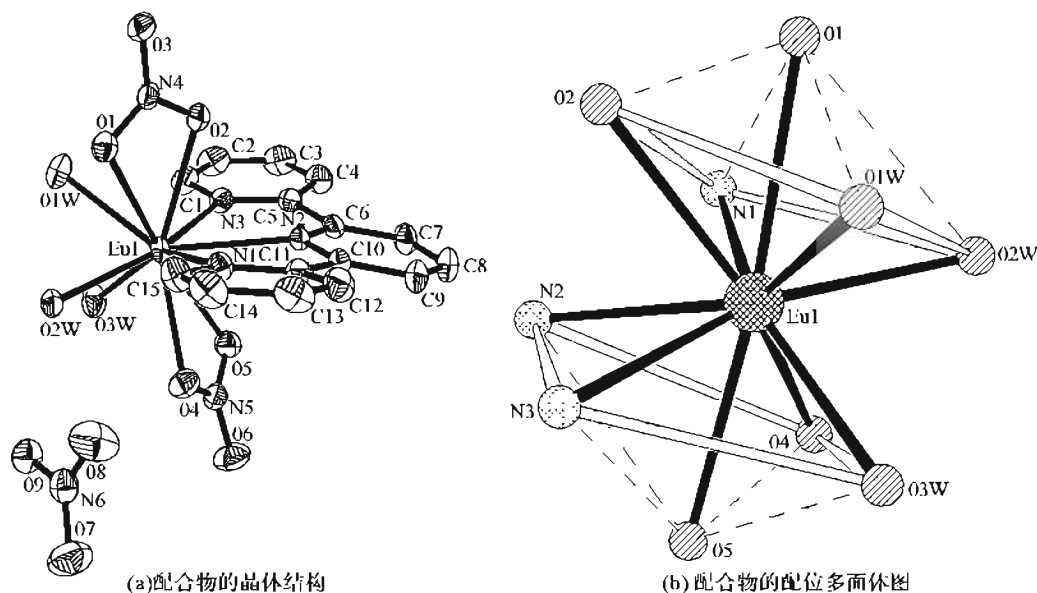


图 2 配合物的晶体结构及配位多面体图

Fig. 2 The crystal structure of the title complex and coordination polyhedron of the title complex

与中心离子有关的键长及键角数据列于表 1, 目标配合物由一个金属离子 Eu^{3+} 、一个三联吡啶分子、三个水分子和三个硝酸根离子构成。在配合物中, 两个双齿配位硝酸根分处中心 Eu^{3+} 的两侧

与中心离子结合, 三联吡啶分子上的三个 N 原子 (N(1), N(2), N(3)) 从两个配位硝酸根的氮原子 N(4) 与 N(5) 的连线的侧位与 Eu^{3+} 配位, 三个水分子上的三个氧原子 [O(1w), O(2w), O(3w)] 从三

表 1 配合物的主要键长 (nm) 和键角表 ($^{\circ}$)

Table 1 Selected bond distances (nm) and angles ($^{\circ}$) of complex

Eu(1)—O(3W)	0.241 8(2)	Eu(1)—O(4)	0.249 9(2)
Eu(1)—N(2)	0.255 9(2)	Eu(1)—O(2W)	0.242 4(2)
Eu(1)—O(2)	0.253 8(2)	Eu(1)—N(1)	0.258 8(3)
Eu(1)—O(1W)	0.247 0(2)	Eu(1)—N(3)	0.254 5(3)
Eu(1)—O(5)	0.263 3(3)	Eu(1)—O(1)	0.269 4(2)
$\angle \text{O}(3) - \text{Eu}(1) - \text{O}(2\text{W})$	77.60(9)	$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1\text{W})$	68.68(9)
$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1\text{W})$	76.50(8)	$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(4)$	79.92(9)
$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(4)$	71.08(8)	$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(4)$	138.79(9)
$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(2)$	133.41(9)	$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(2)$	118.39(8)
$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(2)$	73.26(8)	$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{O}(2)$	145.52(8)
$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(3)$	78.31(9)	$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(3)$	153.58(9)
$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(3)$	84.77(8)	$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{N}(3)$	114.91(8)
$\angle \text{O}(2) - \text{Eu}(1) - \text{N}(3)$	72.35(8)	$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	127.26(8)
$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	141.24(8)	$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	136.63(8)
$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	83.73(8)	$\angle \text{O}(2) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	69.03(7)
$\angle \text{N}(3) - \text{Eu}(1) - \text{N}(2)$	64.15(8)	$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	147.57(9)
$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	80.50(8)	$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	128.31(8)
$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	70.46(8)	$\angle \text{O}(2) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	78.36(8)
$\angle \text{N}(3) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	125.91(8)	$\angle \text{N}(2) - \text{Eu}(1) - \text{N}(1)$	63.20(8)
$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	64.70(8)	$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	112.02(8)
$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	128.69(8)	$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	49.01(8)
$\angle \text{O}(2) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	128.88(8)	$\angle \text{N}(3) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	66.20(9)
$\angle \text{N}(2) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	66.76(8)	$\angle \text{N}(1) - \text{Eu}(1) - \text{O}(5)$	102.78(9)
$\angle \text{O}(3\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	125.47(8)	$\angle \text{O}(2\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	70.26(8)
$\angle \text{O}(1\text{W}) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	61.80(8)	$\angle \text{O}(4) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	125.83(8)
$\angle \text{O}(2) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	48.18(7)	$\angle \text{N}(3) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	116.73(8)
$\angle \text{N}(2) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	104.67(7)	$\angle \text{N}(1) - \text{Eu}(1) - \text{O}(1)$	66.99(8)

联吡啶分子的另一侧与中心离子配位,第三个硝酸根离子是游离的.中心离子配位构型为十配位的扭曲的双帽四方反棱柱多面体构型,N(1),O(2),O1(w),O(2w) (平均偏差为0.083 6 nm)构成四方反棱柱的上平面,N(2),N(3),O(3w),O(4) (平均偏差为0.138 0 nm)构成其下平面,上下两个平面的夹角为7.3°,O(1),O(5)分别处于两个帽位.

由于配位作用,三联吡啶中的三个吡啶环发生一定程度的扭曲,中间吡啶环C(6)—C(10)—N(2) (平均偏差为0.012 4 nm)与另两个吡啶环C(1)—C(5)—N(3) (平均偏差为0.004 5 nm)和C(11)—C(15)—N(1) (平均偏差为0.004 6 nm)的夹角分别

为10.4°,11.1°.中心金属离子Eu³⁺与三联吡啶三个氮原子N(1),N(2),N(3)的平均距离为2.564 nm,与双齿硝酸根上的氧的平均距离为2.591 nm,与水分子的氧的平均距离为2.437 nm,比报道的类似的配合物[Cd((NO₃)₂(H₂O)₃)]NO₃中Gd—N,Gd—O_{NO₃},Gd—O_{H₂O}的平均距离稍微长些^[7],这是镧系收缩所致.

图3为配合物的晶胞堆积图,配合物分子间通过氢键的连接形成网状结构,未参与配位的硝酸根上的氧原子与邻近分子的配位水上的氢原子形成了O—H…O,形成的氢键有利于配合物结构的稳定.配合物的氢键数据如表2所示.

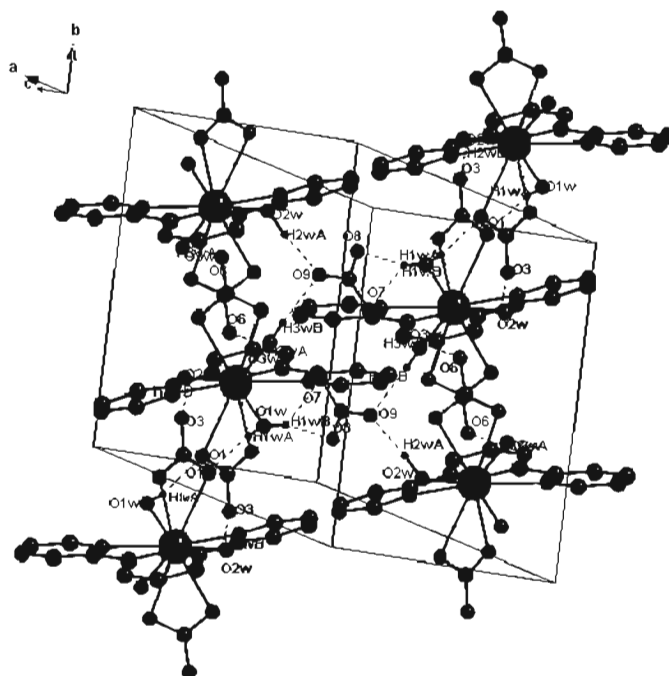


图3 配合物的晶胞堆积图
Fig.3 Packing of the title compound in a unit cell

表2 配合物的氢键数据(nm,°)

Table 2 Data of hydrogen-bonding

D—H…A	d(D—H)	d(H…A)	d(D…A)	∠(D—H…A)
O(2W)—H2WA…O(9)	0.082 04	0.194 44	0.274 55	165.139(190)°
O(3W)—H3WB…O(9)a	0.081 83	1.943 9	0.275 46	171.088(166)°
O(1W)—H1WB…O(8)b	0.082 08	0.194 80	0.273 99	161.852(223)°
O(1W)—H1WB…O(7)b	0.081 77	0.256 42	0.325 50	144.317(192)°
O(3W)—H3WA…O(7)b	0.081 78	0.256 42	0.310 80	125.186(201)°
O(3W)—H3WA…O(6)a	0.081 78	0.238 05	0.310 18	147.569(172)°
O(1W)—H1WA…O(1)c	0.082 00	0.203 68	0.284 86	170.034(166)°
O(2W)—H2WB…O(3)c	0.081 89	0.208 03	0.283 17	152.454(166)°

注:a=2-x,1-y,1-z;b=-1+x,y,z;c=2-x,2-y,1-z

参考文献:

[1] Morgan T G, Burstall F II. Heterocyclic systems

containing selenium. Part IV. Cyclo Selenohexane[J]. J Chem Soc,1931, 5: 173-180.

[2] Sammes P G, Yahoglu G. 1, 10-Phenanthroline: a

- versatile ligand[J]. J Chem Soc Rev, 1994, 23(6): 327-328.
- [3] 曹迁永, 刘江华, 黄昕, 等. MCM-41 负载多联吡啶化合物及其 Eu(III) 配合物的合成与光谱性质[J]. 南昌大学学报, 2009, 33(2): 46-151.
- [4] Simon A C, Oliver E N, Florian L, et al. Unequivocal characterization of a $[Ln(terpy)(NO_3)_3 \cdot (H_2O)]$ ($M = Eu, Tb$); a comparison with the structure of $[Eu(bipy)_2(NO_3)_3]$ and with other europium nitrate complexes {terpy = 2, 2': 6', 2''-terpyridyl; bipy = 2, 2'-bipyridyl} [J]. Inorg Chim Acta, 2003, 344: 37-42.
- [5] 张阳玲, 邱立, 曾慧玲, 等. 不对称大环配体硝酸钆(III)三元配合物的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4): 39-41.
- [6] Bruker SMART, SAINT, SADABS and SHELXTL (version 6. 10). Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [7] Leverd P C, Charbommel M C, Dognon J P, et al. Triaquabis (nitrate-O, O') (2, 2': 6', 2''-terpyridine-k3N) gadolinium(III) nitrate[J]. Acta Crystallogr Sect C, 1999, C55: 368-370.

Synthesis and crystal structure of complex



WANG Yin-pin, HU Xue-lei*, LI Wen, XIAO-Li, WU Qi-feng

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education-Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The title complex $[Eu(NO_3)_2(tpy)(H_2O)_3]NO_3$ has been synthesized by 2, 2': 6', 2''-terpyridyl (tpy) and $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, the complex was composed with one Eu^{3+} , one tpy, one two nitrate ion and three water molecular inside, outside of it was a nitrate ion. Its crystal and molecular structures were determined by X-ray diffraction methods. The crystal crystallizes in the triclinic system, space group P-1 with $a = 8.8803(6)$ nm, $b = 11.2235(7)$ nm, $c = 11.7461(7)$ nm, $\alpha = 88.8500(10)^\circ$, $\beta = 69.1030(10)^\circ$, $\gamma = 74.6040(10)^\circ$, $V = 1050.83(12)$, $Z = 2$, $R = 0.0153$, $wR = 0.0598$. The central europium ion is ten-coordinated and its coordination polyhedron can be described as a dicapped square antiprism.

Key words: 2, 2': 6', 2''-terpyridyl; coordination complex; synthesis; crystal structure

本文编辑: 张瑞